

Dibromid des Cinnamylidenmalonesters.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. W. Triepel.)

10 g Cinnamylidenmalonester, nach der Vorschrift von Thiele dargestellt, wurden in trockenem Chloroform gelöst und direct mit 20.5 ccm einer Lösung versetzt, die in 100 ccm Chloroform 10 ccm Brom enthielt. Bereits nach etwa 10 Minuten ist Entfärbung eingetreten. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als weisslichgelbe Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt wird. Schmp. 93°.

0.2184 g Sbst.: 0.2029 g AgBr.

Ber. Br 39.40. Gef. Br 39.53.

Die in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, ausgeführte Oxydation der Verbindung mit Chromsäure in Eisessig lieferte eine weisse Säure, die starke Halogenreaction aufwies, scharf bei 195° schmolz und bei der Analyse auf die Formel der Dibrom-dihydrozimmtsäure stimmende Zahlen gab.

0.1580 g Sbst.: 0.1925 g AgBr.

Ber. Br 51.94. Gef. Br 51.85.

171. P. Pfeiffer und P. Truskier: Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilber-Verbindungen.

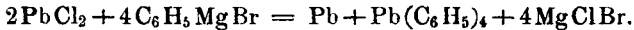
(Eingegangen am 10. März 1904.)

Vor kurzem hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Schnurmann¹⁾ gezeigt, dass sich Zinntetrahalogenide mit Grignard'schem Reagens glatt umsetzen, unter Bildung von Alkyl- resp. Aryl-Zinnverbindungen. Gleichzeitig wurde angegeben, dass ganz analog aus Antimonpentachlorid Triäthylantimonchlorid entsteht, sodass hier der Typus einer allgemein anwendbaren Reaction vorzuliegen schien. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt. Unter anderem lassen sich organische Quecksilber- und Blei-Verbindungen nach dieser Methode leicht gewinnen, womit namentlich Letztere, deren Darstellung bisher sehr umständlich war, nunmehr leicht zugänglich geworden sind.

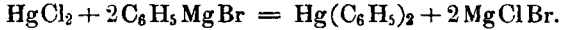
Zur Darstellung organischer Bleiverbindungen, die sich ja sämmtlich vom vierwertigen Blei ableiten, kann man direct vom käuflichen

¹⁾ Diese Berichte 37, 319 [1904].

Bleichlorid, PbCl_2 , ausgehen; Grignard'sches Reagens setzt sich mit ihm, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von metallischem Blei zu dem gewünschten Körper um, z. B.:



Dieselbe Reactionsfähigkeit wie Bleichlorid zeigt auch Quecksilberchlorid, nur dass hier natürlich die Werthigkeitsstufe erhalten bleibt:



Ersetzt man Quecksilberchlorid durch Quecksilberchlorür, so bildet sich wiederum die dem zweiwerthigen Quecksilber zugehörige Verbindung $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich aus Bleichlorid und Quecksilberchlorür direct Verbindungen der höheren Werthigkeitsstufe bilden.

Im Folgenden soll die Darstellung von Tetraphenylblei, Triäthylbleichlorid und Diphenylquecksilber beschrieben werden. Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Experimentelles.

1. Tetraphenylblei.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Man löst 25 g Brombenzol in absolutem Aether, giebt dazu 3.1 g Magnesiumband und, sobald sich Letzteres aufgelöst hat, bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen, 12 g Bleichlorid. Man kocht dann etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade oder lässt die Mischung, unter häufigem Umschütteln, einen bis zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt das Reactionsproduct mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die in grosser Menge abgeschiedene, pulvrige, in Aether schwer lösliche, graue Masse wird abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Beim Abkühlen resp. Verdunsten des Benzols scheidet sich das Tetraphenylblei in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $222-224^\circ$ ab. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um ein völlig reines Product zu erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 6.5 g und ist wohl noch verbesserungsfähig.

In seinen Eigenschaften stimmt das erhaltene Product durchaus mit dem Polis'schen Körper¹⁾ überein, so im Schmelzpunkt, in den Löslichkeitsverhältnissen und im Verhalten gegen kalte und kochende Salpetersäure (in letzterem Falle Bildung des Dihydrats vom Diphenylbleinitrat). Mit Jod bilden sich, entsprechend den Angaben von Polis, die goldgelben Blättchen des Diphenylbleijodids, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 100° liegt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 717, 3331 [1887].

2. Triäthylbleichlorid.

20 g Jodäthyl werden in absolutem Aether gelöst und 3 g Magnesiumband zugegeben. Nachdem sich das Magnesium aufgelöst hat, fügt man in kleinen Portionen etwa 10 g festes Bleichlorid hinzu und kocht hierauf einige Stunden lang am Rückflusskühler; dann versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser und trocknet die ätherische Schicht mit Chlorcalcium. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, das seinen Eigenschaften nach in der Hauptsache aus Tetraäthylblei besteht. Da aber eine Reinigung dieses Körpers durch Destillation, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nur schwer durchzuführen ist, so wurde er nach den Angaben von Buckton¹⁾ durch Einleiten von trockener Salzsäure in Triäthylbleichlorid verwandelt, das auch in sehr guter Ausbeute in Form weisser Nadeln entstand. Aus Aether umkrystallisirt, erwiesen sich Letztere in ihren Eigenschaften als identisch mit dem von Klippel²⁾ und Buckton beschriebenen Körper. Die Chlorbestimmungen ergaben 10.45 und 10.42 pCt. Chlor, während sich 10.7 pCt. berechnen.

3. Diphenylquecksilber.

Aus 25 g Brombenzol und 3.1 g Magnesiumband wird eine ätherische Lösung von C_6H_5MgBr hergestellt und dann 13 g Quecksilberchlorid zugesetzt. Hat man das Gemenge etwa 1 Stunde lang gekocht, so fügt man Wasser, verdünnte Salzsäure und ausserdem noch Aether hinzu — Letzteren, um alles Diphenylquecksilber in Lösung zu bringen. Nach dem Trocknen der ätherischen Schicht wird der Aether abdestillirt, worauf das Diphenylquecksilber in weissen Nadeln vom Schmp. 120° zurückbleibt. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um ein reines Product zu erhalten, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen durchaus übereinstimmen, wie auch ein directer Vergleich mit einem Präparat unserer Sammlung ergab. Die Ausbeute betrug etwa 7.5 g.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium im März 1904.

¹⁾ Ann. d. Chem. 112, 226.

²⁾ J. 1860, 380.